Family list 4 family members for: JP4199749 Derived from 3 applications

MANUFACTURE OF SOLAR CELL

Inventor: NISHIDA AKIYUKI; YAMAGATA KENJI

Applicant: CANON KK IPC: H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205 (+9)

EC: H01L31/18C

Publication info: JP2640389B2 B2 - 1997-08-13

JP4199749 A - 1992-07-20

2 Process for producing a thin silicon solar cell

Inventor: NISHIDA SHOJI (JP); YAMAGATA KENJI (JP)

Applicant: CANON KK (JP)

EC: H01L21/20C; H01L31/0224B2; (+1)

IPC: H01L21/20; H01L31/0224; H01L31/18 (+5)

Publication info: US5403751 A - 1995-04-04

METHOD FOR MANUFACTURING THIN SILICON SOLAR CELL

Inventor: NISHIDA SHOJI (JP); YAMAGATA KENJI (JP)

Applicant: CANON KK (JP)

EC: H01L31/18C

IPC: H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205 (+9)

Publication info: WO9210003 A1 - 1992-06-11

Data supplied from the esp@cenet database · Worldwide

MANUFACTURE OF SOLAR CELL

Patent number

JP4199749

Publication date:

1992-07-20

Inventor:

NISHIDA AKIYUKI; YAMAGATA KENJI

Applicant:

CANON KK

Classification:

- international:

H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205; H01L31/04; H01L31/18; H01L27/12;

H01L21/02; H01L31/04; H01L31/18; (IPC1-7): H01L21/205; H01L27/12;

H01L31/04

- european:

H01L31/18C

Application number: JP19900332231 19901129 Priority number(s): JP19900332231 19901129 Also published as:

WO9210003 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP4199749

PURPOSE:To obtain an inexpensive thin solar cell with massproduction property and improved quality by allowing a polycrystalline thin-film solar cell with a high conversion efficiency which is formed on a wafer to be transferred to a support such as a glass. CONSTITUTION:A polycrystalline silicon thin film 203 which is an aggregate of single crystals whose crystal orientations and sizes are linear up can be formed by a selective epitaxial growth which is performed using regions of a non-nucleus forming surface 202 which is formed on a silicon wafer 201 and a silicon seed part 204 and the subsequent growth in the horizontal direction. At this time, before forming a continuous film completely, namely while a space remains between adjacent crest-type single crystals, the insulating film 202 is eliminated nearly completely by etching through this space, thus enabling the polycrystalline thin film 203 which is an aggregate of single crystals to be separated easily from the silicon wafer 201. Therefore, an inexpensive solar cell can be obtained by transferring a thintype semiconductor layer which is formed on the silicon wafer to a substrate such as a glass substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

[®] 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-199749

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)7月20日

H 01 L 31/04 21/205 27/12

7739-4M B 7514-4M

7522-4M H 01 L 31/04

Α

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全16頁)

❷発明の名称

太陽電池の製造方法

②特 願 平2-332231

20出 願 平2(1990)11月29日

@発明者 西田

彰志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

@発明者 山

山方 憲二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑪出 願 人 キャノン株式会社

個代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明 細 書

- 発明の名称
 太陽電池の製造方法
- 2. 特許請求の範囲
 - (I) シリコンウエハ上に成長したエピタキシャル 層を剝離して得られる太陽電池の製造方法にお いて、
 - i) シリコンウェハ上に絶縁層を形成する工程
 - ii) 前記絶縁層に周期的に微小の閉口部を設けてシリコン表面を露出させる工程と、
 - iii) 選択的エピタキシャル成長および模方向成 長により該隣口部に生じた山型シリコン単結 晶体同士が衝突するまで成長を行う工程と、
 - iv) 核単結晶体間に残った空隙を通して前記地 経層を除去する工程と、
 - v) 該空隊を樹脂により埋める工程と、
 - vi) 前記山型単結品体の表面に電極層を形成した後に、接支面を樹脂を介して基板に固定する工程と、

1

- vii)前記山型単結晶体とシリコンウェハとを分 難する工程と、
- vii) 分離した前記山型単結晶体に裏面電極を形成する工程とを含むことを特徴とする薄型シリコン太陽電池の製造方法。
- (2) 前記山型単結晶体は成長後において地縁層との界面近傍での面欠陷密度が 1 × 1 0 4 cm · 以下である領域を少なくとも前記欲小の閉口部周辺に有する錦求項(1)に記載の薄型シリコン太陽電池の製造方法。
- (3) 前記選択的エピタキシャル成長および機方向 成長が段階的に基板温度を変化させた C V D 法 により行われる請求項(I)又は(2)に記載の薄型シ リコン太陽電池の製造方法。
- (4) 前記絶縁層が Si 1 N a である請求項(I) 乃至(3) のいずれかに記載の確型シリコン太陽電池の製造方法。
- (5) 前記山型単結晶体を成長させる工程において、成長の初期段階に不純物添加を行う請求項(1) 乃至(4)のいずれかに記載の簿型シリコン太陽電

2

池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は太陽電池の製造方法に関し、特にエネルギー変換効率が良好な太陽電池の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

各種機器において、駆動エネルギー源として太 陽電池が利用されている。

太陽電池は機能部分に p n 接合を用いており、 該 p n 接合を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられている。光エネルギーを起電力に 変換する効率の点からは、単結晶シリコンを用い るのが好ましいが、大面積化および低コスト化の 点からはアモルファスシリコンが有利とされている。

近年においては、アモルファスシリコンなみの 低コストと単結晶シリコンなみの高エネルギー変 換効率とを得る目的で多結晶シリコンの使用が検 計されている。ところが、従来提案されている方

3

書に開示されている方法、即ち、マスク材を介して結晶基板上に選択的エピタキシ+ル成長および 横方向成長法によりシート状の結晶を形成した後 基板より分離することを特徴とする太陽電池の製 造方法により2型の結晶太陽電池が得られること が示された。

(発明が解決しようとしている課題)

上述の方法においてマスク材に設けられる間口部はライン状であり、このラインシードより選択的エピタキシャル成長および横方向成長を用いて成長させたシート状の結晶を分離するには結晶の野間を利用して機械的に剝がすためにラインを振るといるなるので剝がす途中でシート状結晶の破損をひき起こしてしまう。特に太陽電池の大路間でひき起こしてしまう。特に太陽電池の大路間ではといる場合にはどんなにランイ帽を狭くしても(実際的には1μm前後)ライン長が数m~数m弱となる。

また上述の方法においてマスク材としてSiO:

法では塊状の多結品をスライスして板状体としこれを用いていたために厚さを 0.3 m以下にすることは困難であり、従って光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さとなり、この点で材料の有効利用が十分ではなかった。即ちコストを下げるためには十分な薄型化が必要である。

そこで、化学的気相成長法 (CVD) 等の薄膜 形成技術を用いて多結晶シリコンの薄膜を形成す る試みがなされているが、結晶粒径がせいぜい百 分の数ミクロン程度にしかならず、塊状多結晶シ リコンスライス法の場合に比べてもエネルギー変 換効率が低い。

また、上記CVD法により形成した多結晶シリコン薄膜にレーザ光を照射し溶験再結晶化させて結晶粒径を大きくするという試みもなされているが低コスト化が十分でなく、また安定した製造も困難である。

このような事情はシリコンのみならず、化合物 半現体においても共通な問題となっている。

これに対し、米国特許第4,816,420号明細

4

を用いて1000での基板温度で選択的エピタキシャル成長および機方向成長によりシリコン薄膜を成長させる例が示されているが、このような高温度においては成長するシリコン膜とSiO。との反応によってシリコン層がによりの積層欠陥(面欠陥)が導入されることが一般的によく知られている。このような欠陥は太陽電池としての特性に多大な悪影響を与える。これとは逆に成長温度が低いそのでは、欠陥中度も低くなることが報告されているが(H.Kitajiaa,A.fshitan,N.EndoandK.Tann,Jpn.J.AppJ.Phys.22.L783(1983))、成長速度が急激に密り

(発明の目的)

本発明の方法は上記従来技術の持つ欠点を除去 し、良質な運型シリコン太陽電池の製造方法を提 供するものである。

本発明の目的はシリコンウェハ上に形成した薄

型半導体圏をガラス基板等の基板に転写することにより安価な太陽電池を提供することにある。

また本発明の他の目的は絶縁層を介した選択的 結晶成長において成長結晶/絶縁層界面近傍での 成長結晶中の欠陥を低波することで高品質な太陽 健地を提供することにある。

(発明の構成)

本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上配の目的を達成すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものであり、特性の良好な薄型シリコン太陽電池の製造方法に保わるものである。即ち、本発明の太陽電池の製造方法は、シリコンウェハ上に成長したエピクキシャル層を 制御して得られる太陽電池の製造方法において、

- 1) シリコンウェハ上に絶縁層を形成する工程と、
- 前記絶縁層に周期的に微小の閉口部を設けてシリコン表面を露出させる工程と、
- 6) 選択的エピタキシャル成長および機方向成長 により接開口部に生じた山型シリコン単結晶体 同士が衝突するまで成長を行う工程と、

7

の揃った単結晶体の集合である多結晶シリコン薄 膜を形成することである。

ここで選択的エピタキシャル成長法の一般的な 原理について簡単に説明する。選択的エピタキシ +ル成長法とは、気相成長法を用いてエピタキシ ャル成長を行う場合に、第2図(A)、 (B) に 示されるように、シリコンウェハ上に形成された 酸化膜等の絶縁層上では核形成が起きないような 条件で絶縁層に設けられた開口部内の露出したシ リコン表面を種結晶としてこの関口部内のみでエ ピタキシャル成長を行う選択的結晶成長法である。 閉口部を埋めたエピタキシャル層がさらに成長を 統けた場合には結晶層は縦方向の成長を続けな がら絶縁層の表面に沿って横方向にも成長してい く。これが横方向成長法(Epiatxial Lateral Overgrowth)と呼ばれるもので、横方向に成長を 続けると最終的に異なる関口部から成長したシリ コン結晶同士が接触して連続膜が形成される。こ の時の縦方向対横方向の成長比やファセットの出 現は一般に成長条件および基板の面方位や蟾蜍層

- iv) 核単結晶体間に残った空隙を通して前記絶縁 層を除去する工程と、
- v) 絃空隙を樹脂により埋める工程と、
- vi) 前記山型単結晶体の表面に電極層を形成した 後に、該表面を樹脂を介して基板に固定する工程と、
- vi) 前記山型単結晶体とシリコンウェハとを分離 する工程と、
- vii)分離した前記山型単結晶体に裏面電極を形成する工程とを含み、かつ前記山型単結晶体は成長後において絶縁層との界面近傍での面欠陥密度が1×10'cm 以下である領域を有するか、あるいは前記山型単結晶体を成長させる工程において、成長の初期段階に不純物添加を行う太陽電池の製造方法である。

本発明の主要な技術は第2図に示されたシリコンカエハ上に形成された非核形成面とシリコン種部 (シード部)の領域を用いて行われる選択的エピクキシャル成長およびそれに引き続いて行われる横方向成長により、結晶方位と大きさ(粒径)

8

の厚さ、さらに絶縁層上に設けられる開口部の形 状に依存する。

本発明者らは幾多の実験を重ねることにより、 閉口部の大きさを数μm以下の微小な領域とする ことにより、絶縁層の厚さに関係なく経方向対機 方向の成長比がほぼ1で三次元的に絶縁層上で結 品成長していくこと、明軟なファセットが現れて 山型の単結晶体が得られ、これらが接触して連 硫膜を形成することを見い出した(第2図、第3

このとき、完全に連続膜を形成する前、即ち臍接する山型の単結晶体同士の間に空陵が残っている状態でこの空陵を通してエッチングにより絶縁膜がほぼ完全に除去できることを見い出し、その結果上述の単結晶体の集合体である多結晶薄膜をシリコンウェハより容易に分離可能であるという知見を得た。

また本発明者らはさらに実験を重ねることによ り、従来第4図(A)に示すようにシリコンウェ ハ上の蛇縁層をSiOェとしたときに閉口部のま わりの絶縁層との界面近傍に多数入っていた積層 欠陥が、結晶成長時の成長温度を制御して成長初 期は温度を下げ引き続いて温度を上げることによ りあるいは絶縁層をSiO。からSi₂N。に替え ることにより、それぞれ同図(B)(C)に示す ように大幅に減少できることを見い出した。特に (B)の場合にはSiO。上で実効的な成長速度 をあまり落とさずに界面での欠陥の少ない連続薄 膜が得られる。

また本発明者らはさらに実験を重ねることにより第4図(A)に示した欠陥に対して結晶成長の初期の段階において同図(D)に示すように意図的に不純物を導入して、欠陥の多い領域を不活性化してその上に欠陥の少ない良質な結晶層を成長させてこれを活性領域として使うことにより良好な半海体層が得られることを見い出し、これらによって本発明の完成に至った。以下に本発明者らの行った実験について詳述する。

実験1 選択的結晶成長

第2図 (A) に示すように、500 μ m 厚の

1 1

が行われていることが確かめられた。このとき、 関口部に対して成長した結晶が占める割合はどの aの値に対しても100%であった。また、成長 した単結晶体の中で表面のファセットがくずれな いで明確に出ているものの割合は a の値に依存し、 表 2 に示すように a が小さい程くずれている割合 は少ない。

次に表1に示す条件でさらに成長時間を90ain と長くして成長を行い、成長終了後上と同様にウエハ表面を光学顕微鏡で観察したところ、第2図(D) あるいは第3図(C) に示すように、どのaの値に対しても単結晶体203(303) は隣接するもの同上が完全に接触しており、基板上方から見てマス目状に整然と並んだ単結晶体の集合からなる多結晶薄膜が得られていることが確かめられた。この時の単結晶体の高さは酸化膜202上から約40μmであった。第3図(C) に示す

(100)シリコンウェハ201の表面に絶縁層202として熱酸化膜を1000人形成し、フォトリングラフィーを用いてエッチングを行い、第3図(A)に示すような配置で一辺がaであるような正方形の間口部をb=50μmの間隔で設けた。
ここでaの値として1.2μm、2μm、4μmの3種類の間口部を設けた。次に第7図に示す通常の波圧CVD装置(LPCVD装置)により選択的結晶成長を行った。原料ガスにはSiH1Cℓ1を用い、キャリアガスとしてH1をさらに絶縁層202の酸化膜上での核の発生を制御するためにHCℓを添加した。この時の成長条件を表1に示す。

成長終了後、ウエハ表面の様子を光学顕微鏡で観察したところ、第2図(C)あるいは第3図(B)に示すように、どのaの値に対しても粒径が約20μmの山型ファセットを有する単結品体203(303)が50μm間隔で格子点上に規則正しく配列しており、第3図(A)で決められた開口部301のパターンに従って選択結晶成長

1 2

B-B'に沿って多結晶を劈開し、断面研磨後、Seccoエッチングにより欠陥顕在化処理を行って走査型電子顕微鏡により粒界付近を観察したところ、通常の結晶方位が揃っていない多結晶シリコンで見られるような明確な界面は認められなかった。ただし、酸化膜との界面付近では結晶中に第4図(A)に対応するような多数の欠陥が入っているのが認められた。このときの面欠陥密度は約7×104 cm・2であった。

得られた多結晶には第3図(C)に示すように 隣接する単結晶体303同士の間に約8μm角の 空隙304が残っており、絶縁層である酸化膜 302が一部露出している様子が見られた。この 空隙304は成長時間をさらに長くすることによ り完全に消失することが別の実験により確かめら

次に、上述した空隙を利用して多結晶薄膜の下の絶縁層の除去を試みた。

実験 2 絶縁層の除去

実験1で得られた空隙のある多結晶薄膜の成長

したシリコンウエハを19%濃度のHF水溶液に 2 4 時間浸漬させた。その後流水洗浄した後に乾 爆させてからウェハ表面を光学顕微鏡および走査 型電子顕微鏡により観察したところ、多結晶薄膜 上の空隙内には酸化腺は認められなかった。そこ で多結晶薄膜の表面にエポキシ樹脂を塗布し、ガ ラス板を支持体として張り付け、エポキシが硬化 した後にガラス板をウェハより引き離そうとした ところ、容易に多結晶薄膜がウェハより分離され、 結晶膜全体がそのままガラス板上に転写されるこ とが明らかとなった。分断された多結晶薄膜の裏 面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察し たところ、一部酸化膜の残っている部分が認めら れたものの、大部分の酸化膜はエッチングされて おり、シリコン結晶が露出した状態であった。次 に結晶成長時の成長温度を操作することにより欠 陥の制御を試みた。

実験3 成長温度による欠陥密度の制御

前述したようにSiO:上に成長させた結晶に入るSIO:界面近傍での欠陥密度が結晶成長時の温

1 5

行って走査型電子顕微鏡により観察したところ、酸化限との界面付近において、第4図(B)に示すように関口部まわりでの欠陥は大幅に減少し、約1×10° co⁻¹となった。このように成長温度を2段階に変えて連続的に結晶成長させることにより、SiO₁、界面付近での欠陥の少ない連続多結晶シリコン膜が得られることがわかった。

実験4 Si,N。上の欠陥密度

このように絶縁筋をSizN。に替えることによ

度によって変わり、成長温度が低い程、欠陥密度 も低くなることが報告されている(H. Kitajina, A. Ishitani, N. Bndo and K. Tanno, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L783 (1983))。 しかし成長温度を下げれば良質な結晶が得られる が、逆に成長速度は急激に落ちてしまい、山型多 結晶を成長、接触させて多結晶膜とするのが困難 となる。

そこで太陽電池にしたときの構成を考慮して、成長温度を2段階に変化させることにより、実質的に成長速度をあまり落とさずに光電流の経路となるSiO。界面近傍の結晶領域においては低欠陥密度となるような結晶が得られるかどうかについて実験を行った。

実験1と同じ基板を用い、数3の条件で成長温度を2段階に連続的に変えて結晶成長を行ったところ、第2図(D)あるいは第3図(C)に示すような連続多結晶膜を得た。これを第3図(C)に示すB-B'に沿って多結晶を勢関し、断面研路後、Seccoエッチングにより欠陥顕在化処理を

16

り欠陥密度が改善されることがわかった。

実験 5 成長温度変化 + Si, N, による欠陥の低減

さらに、上述の実験 3、4の結果を基に絶縁層に Si₂N。を用いて、表 3の形成条件で実験 3 と 同様にして結晶成長を行った。成長させた連続多結晶膜に対して実験 3、4 と同様にして Si₂N。層との界面近傍での結晶中の欠陥密度を調べたところ、第 4 図(B)に示すように減少が見られ、約 7 × 10² ca⁻¹という低い値が得られた。次に結晶成長の初期の段階において不純物を添加することにより不活性領域を形成し、その上に成長させた欠陥の少ない良質な結晶層を活性領域として使うことを試みた。

実験 6 不純物添加による欠陥の影響の低減

欠陥の影響を極力抑えて良好なデバイス特性を 得る目的で、結晶成長の初期の段階に不純物を添 加して欠陥の多い酸化腺との界面付近の領域を不 活性化し、次に不純物の導入を止めてその不純物 を含む領域の上に続けて結晶を成長させることに より欠陥の少ない領域を設け、これを活性層とし た。

S h ドープの(100)シリコンウェハ(ρロ0.02Ω・α)を用い実験1と同じようにして基板を作製した。要4の条件で成長条件を2段階に分けて結晶成長を行い、第2図(D)あるいは第3図(C)に示すような連続多結晶膜を得た。この時成長させた結晶の断面構造は第4図(D)に示したようになっている。得られた多結晶膜の表面に A uを200人の厚さで真空無着してショットキー障壁を形成し、逆方向飽和電流を測定した。表1の条件で多結晶膜を成長し同様にショットキー障壁を形成したものと比べると欠陥による再結合電流が減少し、全てのaの値において10°~10°倍程度低い電流値を示した。

このように成長条件を2段階に分けて結晶成 長の初期段階に不純物を源入することにより、 SiO: 界面付近での欠陥の影響を低減できるこ とがわかった。

実験 7 不純物 添加 + Si, N * による欠陥の影響 の 低波

1 9

ころ、セル面積 0. J 6 cd で開放電圧 0. 4 2 V、短絡光電流 2 2 m A / cd、曲線因子 0. 6 7 となり、a = 4 μ m で変換効率 6. 2 %を得た。このように絶縁層上に形成した多結晶シリコン薄膜を用いて良好な太陽電池が形成可能であることが示された。

以上述べた実験結果に基づいて完成に至った本 発明は前述したように、シリコンウェハ上に形成 された絶縁層の一部を開口して選択的エピクキシ +ル成長法により山型単結晶体シリコンを成長さ せ、その集合からなる多結晶薄膜を別離して太陽 電池を製造する方法に係わるものである。

第1図に本発明の方法により作製される太陽電 池の構成について示す。

単結晶体シリコン102の集合からなる多結晶シリコンの上部表面に p・層 103が形成されており、隣接した単結晶体シリコン102の間の空陸にはエポキシ樹脂(図示せず)が充壌されている。 p・層 103の上には反射防止限を兼ねた透明電極 104と集電電極 107が備えられており、

2 1

さらに、上述の実験 4. 6の結果を蒸に絶縁 6 に Si, N。を用いて、数 4 の形成条件で実験 6 と同様にして結晶成長を行った。成長させた連続多結晶膜に対して実験 6 と同様にしてショットキー 度壁を形成し、逆方向飽和電流について測定したところ、実験 6 で得られた特性に対して 5~1 0 倍程度さらに低い電流値となった。

次に得られた低欠陥結晶薄膜を用いて太陽電池 特性を評価した。

実験8 太陽電池の形成

実験3と同様にしてSbドープの(100)シリコンウエハ(ρ=0.02 Q·cn)を用いて単結晶シリコンの集合からなる空隙のある多結晶シリコンを成長し、その表面にBをイオン打ち込みにより20KeV、1×10¹⁵ cm⁻²の条件で打ち込みにより20KeV、1×10¹⁵ cm⁻²の条件で打ち込みにより20KeV、1×10¹⁵ cm⁻¹ Cm 条件で打ち込みにより20KeV、1×10¹⁵ cm⁻¹ Cm 条件で打ち込み、800で、30minでアニールしてp・層を多結晶の表面に形成した。このようにして作製したp・/多結晶シリコン/SiO / n (100)Si構造の太陽電池についてAM 1.5(100 m W / cd) 光照射下での1-V特性の測定を行ったと

2 0

さらにその上のエポキシ樹脂 | 05を介してガラス等の透明支持体 | 06により多結晶シリコン全体が固定されている。また多結晶シリコンの下部要面には裏面電極 | 01が形成されている。

次に、本発明の太陽電池の製造方法について 第5図のプロセスに従って述べる。 S b ドープの (100) シリコンウエハ $(\rho = 0.02\Omega \cdot ca)$ を用いて実験!と同様にして第2図(D)に示し たような単結晶体シリコンの集合からなる多結晶 シリコン503を形成する。 第2図 (D) は第3 図(C)においてB-B′に沿った断面図を衷し ているが、説明を分りやすくするためにA-A′ に沿った断面図を第5図(A)~(H)に示す。 第5図 (A) は第2図 (D) において空隙504 が見える方向での断面を表している。 (B) 次に 実験8と同様にして表面にイオン打ち込みにより p '層を形成した後、空隊504を通してHF水 宿液により絶縁層である酸化膜 5 0 2 をエッチン グにより除去し、 (C) 多結晶表面にエポキシ樹 勝505を雙布して空隊504を埋める。 (D)

2 2

樹脂が硬化した後アラズマエッチングにより多糖品製師の樹脂のみを除去し、空隙の部分には樹脂を残しておく。(E) 蘇出した多結晶表面に透明電極 5 0 6、集電電極 5 0 7 を順に蒸着する。(F) さらにその上から再度エボキシ樹脂 5 1 1 を堕布してガラス板等の支持体 5 0 8 により多結晶表面を固定する。(C) 樹脂の硬化後シリコン 離し、多結晶シリコン 層 5 0 3 の 裏面に残っている酸化 膜を 再度 H F 水溶液により 完全に除去した後、(H) 多結晶シリコン 層 5 0 3 の 裏面に電極 5 0 9 を蒸着により形成して工程を完了する。

本発明の太陽電池において使用される絶縁層としては、選択結晶成長中に核発生を抑制する点からその表面での核形成密度がシリコンのそれに比べてかなり小さいような材質が用いられる。例えばSiO、、Si、N。等が代表的なものとして使用される。

本発明に使用される選択的結晶成長用の原料ガ スとしてはSiH・C & ・、SiC & ・、SiH C & ・、

2 3

および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスとH:およびHC e との 流量比等の形成条件によって異なるが、温度については例えば通常の LPC V D 法では概ね600 で以上1250で以下が適当であり、より好ましくは650で以上1200で以下に制御されるのが望ましい。特に絶縁層にSiO:を用いる場合には結晶成長初期の段階において欠陥を抑えてなおかつある程度以上の成長速度を維持するために850で以上950で以下とするのが好ましい。

同様に圧力については概ね10 - 2 ~ 7 6 0 Torr が適当であり、より好ましくは 1 0 - 2 ~ 7 6 0 Torr Torr の範囲が望ましい。

また本発明の太陽電池に使用される多結晶薄膜を固定する支持体としては光入射面となることから光透過性のあるものが用いられ、例えばガラス、SiOs,Si,No,セラミックスやポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムあるいはシートなどが使用される。

本発明において単結晶体間の空脉の充塡に用い

SiH., Si.H., SiH.F., Si.F.等の シラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なも のとして挙げられる。

またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えてH。 が添加される。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは1:10以上1:100以下(導入流量比)が適当であり、より好ましくは1:20以上1:800以下とするのが望ましい。

本発明において、絶縁層上での核の発生を抑制する目的でHCeが用いられるが、原料ガスに対するHCeの添加量は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、機ね1:0.1以上1:100以下が適当であり、より好ましくは1:0.2以上1:80以下とされるのが望ましい。

本発明において選択的結晶成長が行われる温度

2 4

られる樹脂は耐熱性、電気能縁性、接着性、機械 的強度、寸法安定性、耐食性、耐候性の面で優れ たものを選択し用いることが好ましい。そのよう な樹脂の中でも本発明に用いる樹脂は液状であり、 熱硬化、紫外線硬化、又は電子ピーム硬化等を生 ずる硬化性樹脂が好ましい。そのような樹脂とし ては具体的には、エポキシ樹脂、ジグリコールジ アルキルカーボネート樹脂、ボリイミド樹脂、メ ラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等を挙げ ることができる。

. 以下、エポキシ樹脂を使用した樹脂の注入例を 示すが、本発明に用いられる樹脂はエポキシ樹脂 に限定されるものではない。

エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂 エピコート154 (商品名:油化シェルエポキシ 母製)を用い、これに硬化剤、反応性希釈剤とし て、それぞれ多官能固形酸無水物 Y H - 308 H (商品名:油化シェルエポキシ姆製)、アルキル モノグリシジルエーテルB C E (商品名:油化シェルエポキシ姆製)を混合させた後、滅圧下で樹 脂の注形を行う。第8図に示した装置は、樹脂射出用のノズル806を被圧排気可能な処理容器内に設け、被圧下において樹脂の注形を行うことを可能にした装置である。一般に用いられている射出成形機と同様な構造を持つ樹脂射出ノズル806は樹脂タンク804と共にレール803上を移動できるようになっている。又、ノズル806および樹脂クンク804には恒温ヒーター805が並設されており、樹脂の温度を一定に保るようになっている。更に同図の装置には、結晶上に塗布した樹脂を均一に広がらせるスキージ移動手段812が設けられている。

接装置を用いて樹脂を注形するには、まず、先 に単結晶 8 0 7 を成長させた基板 8 0 9 を被圧容 器 8 0 1 内に投入し、これを支持台 8 0 8 上に設 置し、支持台 8 0 8 内に配されている加熱ヒータ ー 8 0 2 を 1 0 0 でにセットする。続いて恒温ヒーター 8 0 5 を 1 0 0 でにセットし、エポキン樹 脂エピコート 1 5 4、硬化剤 Y H - 3 0 8、反応

2 7

とが可能である。使用する不純物元素としては、 p型の不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、 例えば、B、Al、Ga、In等が好適なものと して挙げられ、n型不純物としては、周期律表 第 V 族 A の 元素 、 例 えば 、 P 、 A s 、 S b 、 B i 等が好適なものとして挙げられるが、特に、B. Ca. P. Sb等が最適である。ドーピングされ る不純物の量は、所望する電気的特性に応じて適 **算決定される。かかる不純物元素を成分として会** む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧 でガス状態であるか、または適宜の気化装置で容 島に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。 このような化合物としては、PHI, PiHI, PF3, PF3, PCe3, Asii3, AsF3, AsFs, AsCla, SbHs, SbFs, BFs, B C & 1 . B B r 2 . B . H . . B . H . . B . H . . B 3 H 1 1 1 B 4 H 1 0 1 B 4 H 1 2 1 A & C & 3 等を挙 げることができる。不純物元素を含む化合物は、 1種用いても2種以上併用してもよい。

本発明の太陽電池の製造法に用いられる選択的

性希釈剤BGEを重量比で100:70:20の 割合で樹脂タンク804につめ放置し、次いで 真空ポンプ813を用いて減圧容器801内が 10 Torr の圧力となるように減圧排気する。 樹脂タンク804内の樹脂が均一となったところ で樹脂ノズル806より樹脂を結晶807上に吐 出させ、スキージ移動手段812を用いて結晶 807上の樹脂が約1μmの厚さで分布するよう に樹脂を広がらせる。樹脂が広がったところで 圧力調整パルプ 8 1 0 を徐々に開いて減圧容器 801内を大気圧とし、加熱ヒーター802の温 度を100℃に保持したまま5時間放置した後、 加熱ヒーター802の温度を200℃に上昇させ 6時間放置する。ここで基板809を減圧容器 801より取り出し、単結晶上の樹脂に触れてみ ると、樹脂は強固なものとなっていることがわか

本発明の方法により形成される多結品確膜を構成する単結晶体は、結晶成長中、あるいは成長後に不純物元素でドーピングして接合を形成するこ.

2 8

結晶成長法を行う際に絶縁層に設けられる閉口部 の形状については特に規定はないが、正方形、円 等が代表的なものとして挙げられる。開口部の大 きさとしては、成長する山型単結晶体のファセッ トは実験1で示したように開口部が大きくなるに つれて崩れていく、即ち結晶性が悪くなる傾向が あり、ファセットの崩れを抑えるためまた剝離を 容易にするために数μπ以下とするのが望まし い。現実的にはフェトリングラフィーのパクーン 精度に依るため、形状が正方形とした場合にaは 1 μ m 以上 5 μ m 以下が適当となる。また、閉口 部の設けられる間隔りとしては、上記の山型ファ セットにおける光の反射率や電極形成の容易性 を考慮して多結晶シリコン表面の凹凸が 2 μ m 以 上40 µ m 以内となるように10 µ m 以上200 μπ以内とするのが適当である。

また本発明の方法による太陽電池の層構成については特に限定はなく、ショットキー型、MIS型、pn接合型、pin接合型、ヘテロ型、グンデム型等あらゆる構造について適用できる。

(実施例)

以下、本発明の方法により所望の太陽電池を形成するところを実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

前述したように、実験3と同様にして第1図あるいは第5図(H)に示したような結晶方位の揃った単結晶体シリコンの集合からなるρn型太の性製した。第5図(A)~(H)にその作製でセスを示す。基板にはPドープの(100)シリコンウェハ(ρ=0.05Ω・cm)を用いた。 熱酸化膜の代わりにPSC(2000人)を単れた。 熱酸化膜の代わりにPSC(2000人)を単れたとし、一辺がa=1.2μm,2μm,4μmの3 種類でb=50μmの間隔で設け、通常のLPで VD装置により表3の条件で選択結晶成長を行い、 第3図(C)に示したような結晶方位が互いに描った単結晶体シリコンち03の集まりからなる多 結晶シリコン薄膜をシリコンウェハ上に形成した

3 1

ピコート154 (商品名:油化シェルエポキシ牌 製〕を用い、これに硬化剤、反応性希釈剤として それぞれ多官能固形酸無水物 YH-308 H 〔筋 品名:油化シェルエポキシ解製)、アルキルモノ グリシジルエーテルBGE(商品名:油化シェル エポキシ鶴製) を重量比100:70:20の割 合で混合させた後、滅圧化で樹脂の注形を行った。 樹脂の注形は第8図に示すような装置を用い、樹 脂射出ノズル806より多結晶表面807上に樹 脂を叶出してスキージ811により樹脂を均一に 広げた。100℃5時間で樹脂を硬化させた後、 O. プラズマエッチング(O. 流量:500sccm /min 、圧力: 1 Torr 、高周波放電パワー: 200W) により空隙504の部分のみ樹脂を残 して多結晶表面を完全に露出させ、その後250 ての温度で3時間樹脂のキュアリングを行った 【第5図(B)~(D))。多結晶表面の全面に 透明湖電膜 ITOS06を電子ビーム蒸着し、さ らにその上に集電電極507としてCrを1μm 真空慈奢した(第5図(E))、電極表面に再度

(第5図(A))。

このとき同時にPSGからPが熱拡散して多結晶シリコンの裏面側に n、層が形成される(図示せず)。

実験8と同様にして多結晶シリコン裏面にBをイオン打ち込みにより20KeV.1×1015cm-2の条件で打ち込み、800で、30minでアニールしてp.層510を多結晶の裏面に形成した。イオン打ち込みを行う際、基板に対して垂直方向から数度オフした角度で打ち込みを行い、単結晶体間にできる空隙において絶縁層に接している結晶の周辺部分にイオンが届かないようにした。このようにすることで真面電極を形成する際に接合部分との間のリークが避けられる。

次にウエハを 4 9 % 濃度の H F 水 将 液 に 2 4 時間 浸 値 し、約 8 μ m 角 の 空 隙 5 0 4 を 通 し て P S G 5 0 2 を エッチングして 除去し、ウエハを 流水洗浄して 乾燥させた 後に、多結晶 表面 側に エポキシ 樹脂 5 0 5 を 塗 布して 空 隙 5 0 4 を 埋めた。 エポキシ 樹脂 として ノボラック 型エボキシ 樹脂 エ

3 2

エポキシ樹脂 5 1 1 を上述と同様にして塗布してガラス板である支持体 5 0 8 により多結晶シリコン膜全体を固定し、樹脂を硬化させた後、シリコンウェハ 5 0 1 から単結晶体 5 0 3 の集合体である多結晶シリコン層を分離し、裏面に残存している一部の P S G を 1 0 % 濃度の H P 水溶液でエッチングした。最後に分離した多結晶シリコン層の裏面に真空蒸着により C r を 3 0 0 0 A 付けて裏面電極 5 0 9 を形成した(第 5 図(P)~(H))。

得られたpn型太陽電池の1-V特性について AM1.5の光照射下で測定を行った。この時のセル面積は0.16 cmであった。妻1の条件で成長時間を90 min として成長を行ったときに得られる多結晶シリコン酸を用いて同様に作製した太陽電池と特性を比較した結果を妻5に示す。

いずれの場合も基板温度が1030で単一で形成された多結晶太陽電池に比べて本発明の2段階成長で形成された多結晶太陽電池の方が高い特性が得られている。 a が大きくなるにつれて特性が劣下していく傾向があるのは結晶成長時における

ファセットの崩れ、従って結晶性の低下から生じ る欠陥準位の増大に依るものと思われる。

夹桩例2

実施例1と同様にしてアモルファスシリコンカ - バイト/多結晶シリコンヘテロ型太陽電池を作 製した。基板にはPドーブの(100)シリコンウ エハ (ρ = 0.05 Ω·m) を用い、常圧C V D法 によりPSG膜を3000A堆積させた。開口部 は大きさをa = 1.2 µ m のみとし、b = 3 0 µ m の間隔で設けた。通常のLPCVD法により表 6 の条件で選択結晶成長を行い、結晶方位の揃った 単結晶体シリコンの集合からなる多結晶シリコン 弾膜を形成した。このとき単結晶間に残った空隙 の大きさは約6μm角であった。第6図(A)~ (H) に作製したヘテロ型太陽電池のプロセスを 示す。実施例しで示した第5図の場合とほとんど 同じであるが、(B)においてp '層510の代わ りにり型アモルファスシリコンカーパイト610 が多結晶シリコン上に形成される。

p型アモルファスシリコンカーバイト層610

35

型太陽電池を作製した。第9図(A)~(H)にその作製プロセスを示す。基板にはPドープの(100)シリコンウェハ(P・0.05Ω・cm)を用いた。絶縁層902には熱酸化膜(1000人)を用い、開口郎はa~1.2μm、b~50μmとした。第7図に示す通常のLPCVD装置により数8の条件で選択的結晶成長を行い、第3図(C)に示したような結晶方位が互いに揃った単結晶体シリコン903の築まりからなる多結晶シリコン薄膜をシリコンウェハ上に形成した(第9図(A))。以下、実施例1と同じプロセスによりpn接合を有する別離型太陽電池を作製した。

得られたpn型太陽電池のAM1.5光照射下での1-V特性について測定を行ったところ、セル 面積 0.16 cdで開放電圧 0.47 V、 短絡光電流 24 m A / cd、 曲線因子 0.71、 変換効率 8 % となり、 結晶成長の初期の段階に不純物を添加しない場合(実施例 1) に比べてさらに特性が改善された。

実施例4

は通常のプラズマ C V D 装置により、 表 7 に示す 条件で多結晶シリコン表面上に 1 0 0 A 堆積させ た。この時のアモルファスシリコンカーバイト膜 の暗導電率は~ 1 0 ** S · ca ** であり、 C と S i の 静中の組成比は 2 : 3 であった。

また、透明導電膜606としては1TOを約1000A電子ビーム蒸着し、換電電極607としてCrを1μm真空蒸着して形成した。

このようにして得られたアモルファスシリコンカーパイト/多結晶シリコンヘテロ型太陽電池のAM1.5光照射下でのI-V特性の測定を行ったところ(セル面積0.16 cd)、開放電圧0.52 V、短絡光電流20mA/cd、曲線因子0.56となり、変換効率5.8%という高い値が得られた。これは従来のアモルファスシリコンカーパイト/単結晶シリコンヘテロ型太陽電池に比べて遜色のない精果である。

実施例3

実施例1、2と同様にして第9図(H)に示したような界面付近の領域に不純物を添加したpn

3 6

実施例1、2、3と同様にして第10図に示す ようなpin型多結晶太陽電池を作製した。第 10図の太陽電池は選択結晶成長中に不純物を原 料ガスに微量添加することでpin接合を単結晶 体の中に作り込んだものである。ここで重要な点 はp/i接合の端面が空隙ができる部分において 絶縁層1002上にあるため、得られた多結晶体 をウエハから別離するために絶縁層をエッチング して取り去ってしまうと接合端頭が露出してし まい、その後の工程(裏面電極の形成に伴う電気 的絶縁/分離等)が大変になる。そこで、第10 図(A)に示すように、あらかじめ絶縁層を基板 1001/SiOz 1002/Si,N. 1002' のようにり履復為にしておいてから反応性イオン エッチング法を用いて微小閉口部を設け、選択的 精晶成長法により多結品膜を得た。

SiO:,Si:N.は各ヶ常圧CVD法、LPC VD法により堆積し、膜厚はそれぞれ1000Å、 3000人とした。開口部の大きさはa=1.2 μmとし、間隔はb=50μmとした。選択的結 品成長法により単結晶体を成長中に不純物の種類 および量を変化させて基板側から順にn!pと源 電型を変えて接合を形成した。表9に成長条件を 示す。

不能物の切り換えは、成長していく単結晶体が 約10μmになるところまではPH。を導入して n層を形成し、その後はPH。を止め、単結晶体 同士が接触して空隙が約6μm程度になったとこ ろで今後はB。H。を導入してp層を結晶表面に 約2000人形成するという具合いに行った。

このようにして得られた多結晶薄膜に対して第10図(A)~(H)に示すようなプロセスでpin接合を有する太陽電池を作製した。上述したように、絶縁層は2層構造になっており、空隙1004を通してまず反応性イオンエッチングによりSi,N。1002′をエッチングし、次いで49%濃度のHF水溶液に浸漬してSiO。層1002を除去した。このようにして、pin接合の端面はSi,N。膜によって保護され、かつ剝離した後もn層1003′に足が出ているため取

面電橋との接続も容易に行うことができる。その 他のプロセスは全て実施例 1 、 2 と同様にして行った。

上述のプロセスを経て作製したpin接合型多結晶太陽電池のAM1.5 照射下での!-V特性を調べたところ、セル面積0.16 cdで開放電圧0.51V、短絡光電流25mA/cd、曲線因子0.7となり、8.9 %という高い変換効率が得られた。

以上述べたように、本発明の多結晶太陽電池の 製造方法により、選択的結晶成長において成長結 晶/絶縁層界面近傍での成長結晶中の欠陥が低波 され、高品質な薄型太陽電池が作製できるように なった。

また、多結晶シリコン薄膜の構成要素である単結晶体の間に残存する空隙を利用してウェハから 朝離してガラス等の支持体に固定できること、さらにウェハの再利用が何度も可能であることから、 量産性のある安価な太陽電池が製造されることが 示された。

3 9

ガス流量比 (1/min)	基板温度 (で)	圧 カ (Torr)	成長時間 (min)
SiHzClz/HCl/Hz			
=0.53/2/100	1030	80	20

	2		
a (μm)	1.2	2	4
ファセット事 (%)	96.4	93.1	84.6

数 :

SiH±Cl±/HCl/H± (1/min)	基板温度 (で)	圧 力 (Torr)	成長時間 (min)
0.53/2/100	950	100	40
0.53/2/100	1060	100	80

表

SiH ₂ Cl ₂ /PH ₃ /HCl/H ₂ (1/min)	基板温度(で)	圧 カ (Torr)	成長時間 (min)
0.53/3.2×10 ⁻³ /2.0/100	1060	100	10
0.53/0/2.0/100	1060	100	60

4 0

5

a (µm)	1.2	2	4
変換効率 (%)	7.6	7.3	7.1
950→1060 ℃	1.0	7.3	
交换効率 (%)	4.5	4.1	4.0
1030 °C	4.5	4.1	4.0

去

ガス流量比	基板温度	任 カ	成長時間
(1/min)	(で)	(Torr)	(min)
S)H ₂ C1 ₂ /HC1/H ₂ = 0.53/2.0/100 1 0.53/1.6/100 1 0.53/2.0/100	950 1 950 1 1060	100 1 100 1 100	20 ↓ 40 ↓ 80

丧

ガス浪量比	基板温度	圧 カ	放電電力
SiH ₄ /CH ₄ = 0.8cc/0.2cc B ₂ H ₄ /SiH ₄ = 1.5×10 ⁻²	350℃	0.5Torr	8 W

	数 8		
SiH,CI,/PH,/HCI/H, (1/min)	基板 温度 (t)	压力 (Torr)	成 長 時 間 (min)
$0.53/3.2 \times 10^{-3}/2.0/100$	950	100	30
0.53/0/2.0/100	1060	100	82

			ĦŅ.	6			
	Sill Col.	HC1	H1	PH ₃	B.H.	整板温度	反応圧力
	(1/win)	(1/min)	(1/ain)	(bpm)	(mdd)	(a)	(Torr)
西iS. d	9.0	2.0	100	0	4000	1030	88
i SiR	0.53	2.0	100	0	0	0901	120
Blis. u	0.53	2.0	100	0009	0	920	100

4 3

た図である。

第8図は樹脂の注形を行う装置を示した図であ 2

第9図、第1.0図はそれぞれ、本発明の方法により作製したpn型、pin型太陽電池の製造工程を示した図である。

図において、

2 0 1, 5 0 1, 6 0 1, 8 0 9, 9 0 1, 1 0 0 1 …シリコンウェハ、

 $2 \ 0 \ 2 \ . \ 3 \ 0 \ 2 \ . \ 5 \ 0 \ 2 \ . \ 6 \ 0 \ 2 \ . \ 9 \ 0 \ 2 \ . \ 1 \ 0 \ 0 \ 2 \ .$

1002′…铯緑颜、

1 0 2 . 2 0 3 . 3 0 3 . 5 0 3 . 6 0 3 . 8 0 7 .

9 0 3 . 1 0 0 3 . … 単結晶体シリコン

204.301…開口部、

3 0 4 . 5 0 4 . 6 0 4 . 9 0 4 . 1 0 0 4 …空隙、

3 0 5 …粒界、

9031.10031…ヵ型シリコン層、

103,510,910,1010…p型シリコン層、

1 0 5 . 5 0 5 . 5 1 1 . 6 0 5 . 6 1 1 . 9 0 5 .

9 1 1, 1 0 0 5, 1 0 1 1 … エポキシ樹脂、

(発明の効果)

以上述べてきたように、本発明によれば、ウエハ上で形成した高い変換効率を有する多結品薄膜太陽電池をガラス等の支持体に転写することが可能となった。これにより、量産性のある安価で良質の薄型太陽電池を市場に提供することができるようになった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法により作製したpn型太 脳電池の断面図を示したもので、第5図はその製 造工程を説明した図である。

第2図は選択的結晶成長法について説明した図である。第3図は本発明の方法により得られた山型結晶が三次元的に成長していく過程を説明した図である。

第4図は本発明の方法により結晶に入る欠陥が 低減される様子を説明した図である。

第6図は本発明の方法により作製したヘテロ型 太陽電池の製造工程を示したものである。

第7回は一般的なLPCVD装置の概略を示し

4 4

 $1\ 0\ 4\ .\ 5\ 0\ 6\ .\ 6\ 0\ 6\ .\ 9\ 0\ 6\ .\ 1\ 0\ 0\ 6$

… 透明導電層、

107, 507, 607, 907, 1007

…您質問極、

106,508,608,908,1008…支持体、

6 1 0 … p 型アモルファスシリコンカーバイト層、

101.509,609,909.1009

…真面电极、

701…ガス供給系、702…ヒーター、

7 0 3 … 石英反応管、 7 0 4 … 基板、

7 0 5 … サセプタ、 8 0 1 … 減圧容器、

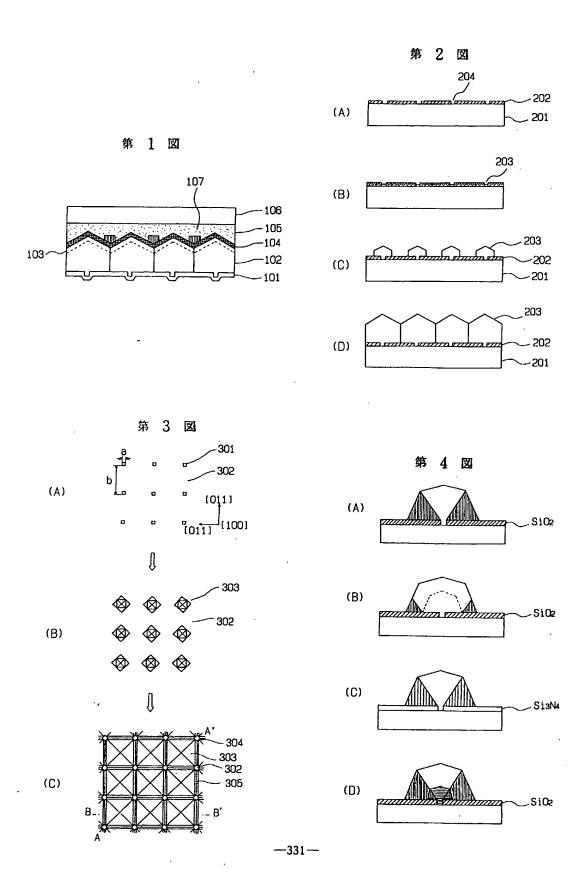
802… 基板加熱ヒーター、803… レール、

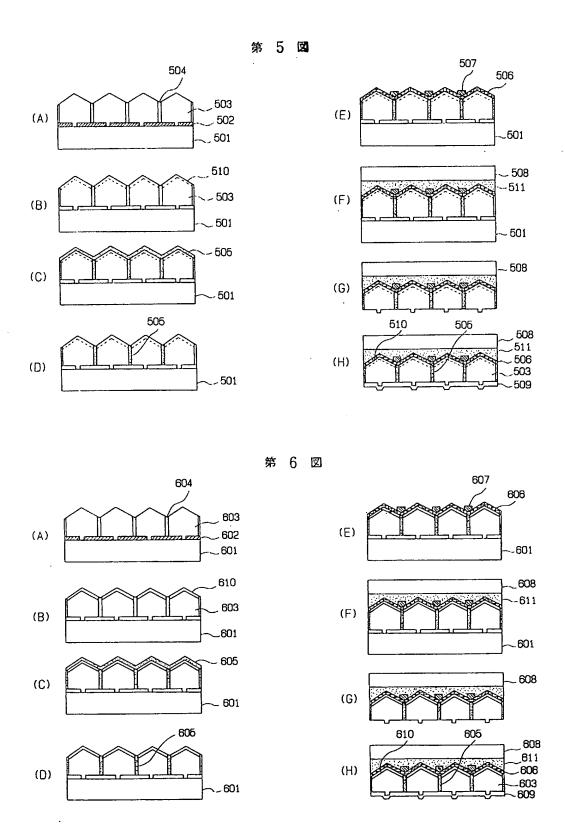
8 0 4 … 樹脂タンク、 8 0 5 … 恒温ヒーター、

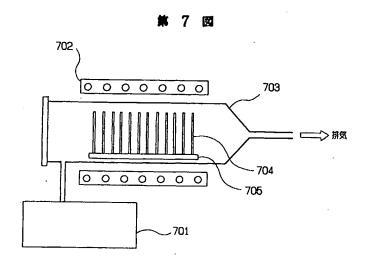
806…樹脂射出ノズル、808…支持台、

810…圧力調整パルプ、811…スキージ、

8 1 2 …スキージ移動手段、8 1 3 …排気装置。

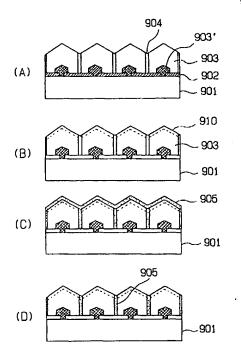


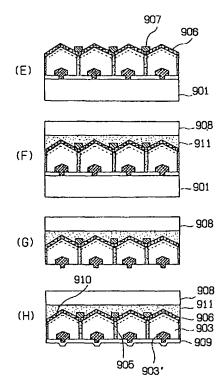




8 🗷

第 9 図





第 10 図

